

14 MAR 2004

PCT/JP2004/009581  
19.8.2004

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年 2月 3日  
Date of Application:

出願番号 特願2004-026610  
Application Number:

[ST. 10/C]: [JP2004-026610]

出願人 帝人ファイバー株式会社  
Applicant(s):

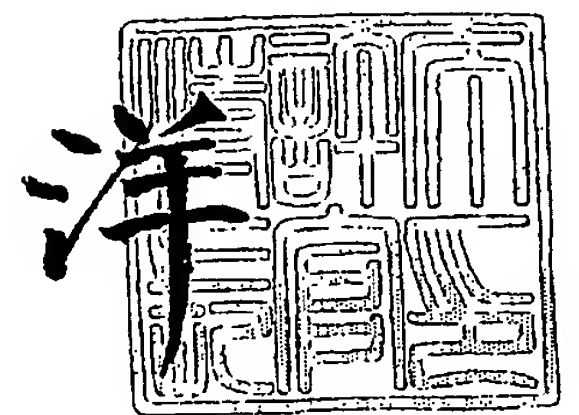
REC'D 10 SEP 2004  
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 6月30日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 P37426  
【提出日】 平成16年 2月 3日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C08L 67/02  
D01F 6/62  
【発明者】  
【住所又は居所】 愛媛県松山市北吉田町 7 7 番地 帝人ファイバー株式会社 松山  
事業所内  
【氏名】 塚本 亮二  
【特許出願人】  
【識別番号】 302011711  
【氏名又は名称】 帝人ファイバー株式会社  
【代理人】  
【識別番号】 100099678  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 三原 秀子  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 206048  
【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 0203437

## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項1】

芳香族ポリエステルを主たる構成成分とし、アンチモン金属元素及びゲルマニウム金属元素の含有量の合計がポリエステル組成物を基準として10～500ppmであり、コバルト金属元素の含有量がポリエステル組成物を基準として10ppm以下であり、整色剤を0.1～10ppm含有するポリエステル組成物であって、該整色剤溶液の波長380～780nm領域の可視光吸収スペクトルでの最大吸収波長が540～600nmの範囲にあり、且つ濃度20mg/L、光路長1cmでの該整色剤のクロロホルム溶液において、最大吸収波長での吸光度に対する各波長での吸光度の割合が下記数式(1)～(4)のすべてを満たすポリエステル組成物。

## 【数1】

$$0.00 \leq A_{400} / A_{\max} \leq 0.20 \quad (1)$$

$$0.10 \leq A_{500} / A_{\max} \leq 0.70 \quad (2)$$

$$0.55 \leq A_{600} / A_{\max} \leq 1.00 \quad (3)$$

$$0.00 \leq A_{700} / A_{\max} \leq 0.05 \quad (4)$$

[上記数式中、 $A_{400}$ 、 $A_{500}$ 、 $A_{600}$ 及び $A_{700}$ はそれぞれ波長400nm、500nm、600nm及び700nmでの可視光吸収スペクトルにおける吸光度、 $A_{\max}$ は最大吸収波長での可視光吸収スペクトルにおける吸光度を表す。]

## 【請求項2】

140℃、2時間熱処理後の $L^*$   $a^*$   $b^*$ 表色系におけるカラー $a^*$ 値が-9～0、カラー $b^*$ 値が-2～10の範囲にある請求項1に記載のポリエステル組成物。

## 【請求項3】

窒素雰囲気下中、昇温速度10℃/分の条件で熱天秤にて測定した整色剤の重量減少開始温度が250℃以上である請求項1または2に記載のポリエステル組成物。

## 【請求項4】

芳香族ポリエステルが、ポリエチレンテレフタレート及び／またはポリエチレンナフタレートである請求項1～3のいずれか1項に記載のポリエステル組成物。

## 【請求項5】

ポリエステルを製造する際の重合触媒として、アンチモン化合物および／またはゲルマニウム化合物を用いてなる請求項1～4のいずれか1項に記載のポリエステル組成物。

## 【請求項6】

重合反応が終了するまでの任意の段階で整色剤を添加してなる請求項1～5のいずれか1項に記載のポリエステル組成物。

## 【請求項7】

整色剤として青色系整色剤と紫色系整色剤を重量比率90：10～40：60の範囲で併用してなる請求項1～6のいずれか1項に記載のポリエステル組成物。

## 【請求項8】

整色剤として青色系整色剤と、赤色系または橙色系整色剤を重量比率98：2～80：20範囲で併用してなる請求項1～6のいずれか1項に記載のポリエステル組成物。

## 【請求項9】

請求項1～8のいずれか1項に記載のポリエステル組成物を溶融紡糸することによって得られるポリエステル繊維。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリエステル組成物及びそれよりなるポリエステル繊維

【技術分野】

【0001】

本発明はポリエステル組成物及びそれよりなるポリエステル繊維に関する。さらに詳しくは、コバルト金属元素の含有量が極めて少なく、高分子量であっても色相に優れ、繊維の製造時の成形に適し、優れた品質の繊維を製造することが出来るポリエステル組成物及びそれよりなるポリエステル繊維に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリエステル、特にポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート及びポリテトラメチレンテレフタレートは、その機械的、物理的及び化学的性能が優れているため、繊維、フィルム又はその他の成形物に広く利用されている。

【0003】

その中で例えばポリエチレンテレフタレートは、通常次のような2段階の工程で製造されている。まずテレフタル酸とエチレングリコールとを直接エステル化反応させる方法、テレフタル酸ジメチルのようなテレフタル酸の低級アルキルエステルとエチレングリコールとをエステル交換反応させる方法、又はテレフタル酸とエチレンオキサイドとを反応させる方法にて、テレフタル酸のエチレングリコールエステル及び／又はその低重合体を生成させる。次いでこの反応生成物を重合触媒の存在下で減圧加熱して所定の重合度になるまで重縮合反応させることによって、ポリエチレンテレフタレートが製造されている。

【0004】

これらのポリエステルにおいては、重縮合反応段階で使用する触媒の種類によって、反応速度および得られるポリエステルの品質が大きく左右されることはよく知られている。この点について従来から検討の結果、ポリエチレンテレフタレートの重縮合触媒としては、優れた重縮合触媒性能を有し、かつ色相の良好なポリエステルが得られるなどの理由からアンチモン化合物又はゲルマニウム化合物が広く使用されている。

【0005】

このようなポリエステルの製造する際には、通常重合反応の温度を280～300℃程度で実施する必要があるが、このような高温下での製造はポリマーの熱劣化に起因する着色する問題、すなわちポリエステル自身が黄色く着色されてしまう問題を有している。

【0006】

このような黄色の着色問題を解決するために、コバルト化合物をポリエステルの添加して黄味を抑えることが一般的に行われている（例えば特許文献1参照）。確かにコバルト化合物を添加することによってポリエステルの色相（b値）は改善することができるが、コバルト化合物を添加することによってポリエステルの熔融熱安定性が低下する他、添加したコバルト化合物がポリマー中で析出して異物の原因となり、ポリエステル製品製造時の工程調子又は成形品の品質に悪影響を与える可能性がある。更にはエステル交換反応触媒としてマンガン化合物を用いた際に色相調整剤としてコバルト化合物を添加すると、衣料繊維用途において漂白剤処理により繊維が着色する可能性がある問題を有している。

【0007】

一方ポリエステルの色相を改善する試みとしては染料を混練したポリエステルが開示されているが（例えば特許文献2～4参照。）、色相改善のレベルとしてはまだ十分なものではなかった。

【0008】

【特許文献1】 特開昭51-128397号公報

【特許文献2】 特開平3-231918号公報

【特許文献3】 特開平11-158257号公報

【特許文献4】 特開平11-158361号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0009】

本発明の目的は、高分子量であっても優れた色相を持つ繊維を製造するのに適したポリエステル組成物を提供すること、及びそのポリエステル組成物からなるポリエステル繊維を提供することである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0010】

本発明者らは上記従来技術に鑑み鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、芳香族ポリエステルを主たる構成成分とし、アンチモン金属元素及びゲルマニウム金属元素の含有量の合計がポリエステル組成物を基準として10～500ppmであり、コバルト金属元素の含有量がポリエステル組成物を基準として10ppm以下であり、整色剤を0.1～10ppm含有するポリエステル組成物であって、該整色剤溶液の波長380～780nm領域の可視光吸収スペクトルでの最大吸収波長が540～600nmの範囲にあり、且つ濃度20mg/L、光路長1cmでの該整色剤のクロロホルム溶液において、最大吸収波長での吸光度に対する各波長での吸光度の割合が下記数式(1)～(4)のすべてを満たすポリエステル組成物及びこれを熔融紡糸して得られる繊維であり、これによって上記の課題が解決できる。

## 【0011】

## 【数1】

$$0.00 \leq A_{400} / A_{\max} \leq 0.20 \quad (1)$$

$$0.10 \leq A_{500} / A_{\max} \leq 0.70 \quad (2)$$

$$0.55 \leq A_{600} / A_{\max} \leq 1.00 \quad (3)$$

$$0.00 \leq A_{700} / A_{\max} \leq 0.05 \quad (4)$$

[上記数式中、 $A_{400}$ 、 $A_{500}$ 、 $A_{600}$ 及び $A_{700}$ はそれぞれ波長400nm、500nm、600nm及び700nmでの可視光吸収スペクトルにおける吸光度、 $A_{\max}$ は最大吸収波長での可視光吸収スペクトルにおける吸光度を表す。]

## 【発明の効果】

## 【0012】

本発明によればポリエステルの優れた特性を保持しながら、コバルト化合物を使用せずにポリエステルの色相を改善することができる。その結果、特に高分子量のポリエステル繊維の用途において、色相に優れたポリエステル繊維を提供することができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0013】

以下本発明を詳しく説明する。

本発明における芳香族ポリエステルとは、テレフタル酸若しくはナフタレンジカルボン酸、又はこれらのエステル形成性誘導体に代表される芳香族ジカルボン酸成分と、グリコール成分を重縮合反応せしめて得られるポリエステルのことである。なお「主たる構成成分」とはポリエステルの全繰り返し単位の80モル%以上が芳香族ポリエステルであることを示す。このポリエステルは、共重合ポリエステルであってもよく、共重合成分として、芳香族ジカルボン酸成分とグリコール成分以外の成分、例えば脂肪族ジカルボン酸成分、芳香族ジヒドロキシ化合物又はオキシカルボン酸成分が共重合されていても良い。

## 【0014】

該芳香族ポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリトリメチレンナフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート又はポリテトラメチレンナフタレート等が挙げられるが、これらの中でも特にポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートよりなる群から少なくとも1種選ばれる芳香族ポリエステルであることが好ましく、更にポリエチレンテレフタレートを主たる構成成分とする芳香族ポリエステルであることが好ましい。



## 【0015】

本発明のポリエステル組成物は、アンチモン金属元素及びゲルマニウム金属元素の含有量の合計が、ポリエステル組成物を基準として10～500ppmの範囲にある必要がある。アンチモン金属元素、ゲルマニウム金属元素は通常ポリエステルの重合触媒として用いられるが、この含有量の合計が10ppm未満の場合ポリエステル重合工程における重合反応が著しく遅くなり、また500ppmを超える場合ポリエステル中に異物として存在し、繊維やフィルム等の製造工程の安定性を低下させる他、ポリエステル自体の色相も黒ずんだ色となり、更にはコストも高くなる為好ましくない。アンチモン金属元素及びゲルマニウム金属元素の含有量の合計は50～400ppmの範囲が好ましく、100～300ppmの範囲が更に好ましい。

## 【0016】

本発明のポリエステル組成物は、コバルト金属元素の含有量がポリエステル組成物を基準として10ppm以下である必要がある。該コバルト金属元素は通常ポリエステルの色相調整剤として添加されるが、該コバルト金属元素量が10ppmを超える場合ポリエステルの耐熱性が低下する他、ポリエステル中に異物として存在して最終的に得られる繊維又はフィルム製品の品質を低下させる為好ましくない。コバルト金属量は7ppm以下であることが好ましく、5ppm以下であることが更に好ましい。

## 【0017】

本発明のポリエステル組成物は整色剤を0.1～10ppm含有する必要がある。なおその整色剤とは、有機の多芳香族環系染料又は顔料を表す。具体的には後述のように青色系整色剤、紫系整色剤、赤色系整色剤、橙色系整色剤等が挙げられる。これらは単一種で用いても複数種を併用して用いても良い。さらにその整色剤においては、整色剤溶液の波長380～780nm領域の可視光吸収スペクトルでの最大吸収波長が540～600nmの範囲にあり、且つ濃度20mg/L、光路長1cmでのクロロホルム溶液において、最大吸収波長での吸光度に対する各波長での吸光度の割合が下記数式(1)～(4)のすべてを満たす必要がある。

## 【0018】

## 【数2】

$$0.00 \leq A_{400} / A_{\max} \leq 0.20 \quad (1)$$

$$0.10 \leq A_{500} / A_{\max} \leq 0.70 \quad (2)$$

$$0.55 \leq A_{600} / A_{\max} \leq 1.00 \quad (3)$$

$$0.00 \leq A_{700} / A_{\max} \leq 0.05 \quad (4)$$

[上記数式中、 $A_{400}$ 、 $A_{500}$ 、 $A_{600}$ 及び $A_{700}$ はそれぞれ波長400nm、500nm、600nm及び700nmでの可視光吸収スペクトルにおける吸光度、 $A_{\max}$ は最大吸収波長での可視光吸収スペクトルにおける吸光度を表す。]

## 【0019】

ここで可視光吸収スペクトルとは通常分光光度計によって測定されるスペクトルであるが、本発明のポリエステル組成物に含有される整色剤溶液の可視光吸収スペクトルの最大吸収波長が540nm未満の場合は得られるポリエステル組成物の赤味が強くなり、また600nmを超える場合は、得られるポリエステル組成物の青味が強くなる為好ましくない。最大吸収波長の範囲は545～595nmの範囲が好ましく、550～590nmの範囲が更に好ましい。

## 【0020】

また本発明のポリエステル組成物に含有される整色剤の濃度20mg/L、光路長1cmでのクロロホルム溶液において、最大吸収波長での吸光度に対する上記に示す各波長での吸光度の割合が数式(1)～(4)のいずれか一つでも外れる場合、得られるポリエステルの着色が大きくなり好ましくない。上記数式(1)～(4)はそれぞれ下記数式(5)～(8)のいずれか1つ以上の範囲にあることが好ましく、更に下記数式(5)～(8)すべてを満たしていることがより好ましい。

## 【0021】

## 【数3】

$$0.00 \leq A_{400} / A_{\max} \leq 0.15 \quad (5)$$

$$0.30 \leq A_{500} / A_{\max} \leq 0.60 \quad (6)$$

$$0.60 \leq A_{600} / A_{\max} \leq 0.95 \quad (7)$$

$$0.00 \leq A_{700} / A_{\max} \leq 0.03 \quad (8)$$

[上記数式中、 $A_{400}$ 、 $A_{500}$ 、 $A_{600}$ 及び $A_{700}$ はそれぞれ波長400nm、500nm、600nm及び700nmでの可視光吸収スペクトルにおける吸光度、 $A_{\max}$ は最大吸収波長での可視光吸収スペクトルにおける吸光度を表す。]

## 【0022】

更に本発明のポリエステル組成物に含有される上述の整色剤の含有量が、0.1ppm未満の場合、ポリエステル組成物の黄色味が強くなる。一方、10ppmを超える場合、明度が弱くなり見た目に黒味が強くなる為好ましくない。該整色剤の含有量は0.3ppm～9ppmの範囲が好ましく、0.5～8ppmの範囲にあることが更に好ましい。

## 【0023】

本発明のポリエステル組成物は、140℃、2時間熱処理後の $L^*a^*b^*$ 表色系におけるカラー $a^*$ 値が-9～0、カラー $b^*$ 値が-2～10の範囲にあることが好ましい。該カラー値は含有される整色剤の量によって変化してくるが、カラー $a^*$ 値が-9より小さい場合ポリエステル組成物は緑色味が強くなり、0より大きい場合は赤味が強くなり好ましくない。またカラー $b^*$ 値が-2より小さい場合ポリエステル組成物は青味が強くなり、10より大きい場合は黄色味が強くなる為好ましくない。カラー $a^*$ 値は-8～-1の範囲が好ましく、-7.5～-2の範囲が更に好ましい。またカラー $b^*$ 値は-1～9の範囲が好ましく、0～8の範囲が更に好ましい。ポリエステル組成物のカラーをこの範囲にするには、通常の芳香族ポリエステルにて用いられている製造手法にて製造し、後述の整色剤を0.1～10ppm含有させることで達成することができる。

## 【0024】

本発明に使用する整色剤は窒素雰囲気下中、昇温速度10℃/分の条件で熱天秤にて測定した重量減少開始温度が250℃以上である整色剤であることが好ましい。ここで熱天秤にて測定した重量減少開始温度とは、JIS K-7120に記載の重量減少開始温度(T1)のことであり、整色剤が有している耐熱性の指標となる。該重量減少開始温度が250℃未満である場合、整色剤の耐熱性が不十分であることから最終的に得られるポリエステル組成物の着色の原因となり好ましくない。該重量減少開始温度は300℃以上であることが更に好ましい。

## 【0025】

本発明のポリエステル組成物の固有粘度(溶媒:オルトクロロフェノール、測定温度:35℃)は特に制限は無いが、通常、繊維等の成形品において通常使用することが出来る範囲であることが好ましく、具体的には0.40～1.00の範囲にあることが好ましい。また、該ポリエステル組成物は固相重合によって固有粘度を高めることも好ましく実施される。

## 【0026】

また本発明におけるポリエステル組成物は、必要に応じて少量の添加剤、例えば滑剤、酸化防止剤、固相重合促進剤、蛍光増白剤、帯電防止剤、抗菌剤、紫外線吸収剤、光安定剤、熱安定剤、遮光剤又は艶消剤等を含んでいてもよく、特に艶消剤として酸化チタンなどは好ましく添加される。これら少量の添加剤中にはハロゲン元素の含有量が極めて少ないことが好ましい。

## 【0027】

本発明におけるポリエステル組成物の製造方法は、通常知られている芳香族ポリエステルの製造方法が用いられる。すなわち、まずテレフタル酸の如きジカルボン酸成分とエチレングリコールの如きグリコール成分とを直接エステル化反応させる方法、又はテレフタ

ル酸ジメチルの如きジカルボン酸成分の低級アルキルエステルとエチレングリコールの如きグリコール成分とをエステル交換反応触媒の存在下エステル交換反応させ方法などにより、ジカルボン酸のグリコールエステル及び／又はその低重合体を製造する。次いでこの反応生成物を重合触媒の存在下で減圧加熱して所定の重合度になるまで重縮合反応させることによって、目的とする芳香族ポリエステルが製造される。芳香族ポリエステル以外の他のポリエステルを含む場合についても、芳香族ポリエステルとの共重合体の製造方法又はそのポリエステルについて通常知られている製造方法を用い、重合後ブレンドする等の手法を採用することができる。上述したエステル交換反応触媒としてはカルシウム化合物、マグネシウム化合物、マンガン化合物、亜鉛化合物又はチタン化合物等が好ましく例示される。

#### 【0028】

更に詳説すると、芳香族ポリエステルを製造する際において用いる重合触媒は、アンチモン化合物及び／又はゲルマニウム化合物であることが好ましい。ここで、アンチモン化合物及びゲルマニウム化合物としては特に限定されず、ポリエステルの重合触媒として一般的なアンチモン化合物及びゲルマニウム化合物が挙げられる。例えば三酸化二アンチモン、酢酸アンチモン、五塩化アンチモン、二酸化ゲルマニウム又はゲルマニウムテトラアルコキシドなどが挙げられる。これらの中でも三酸化二アンチモン及び／又は二酸化ゲルマニウムが特に好ましい。

#### 【0029】

さらに本発明のポリエステル組成物の製造方法は、上述した芳香族ポリエステル製造工程の任意の段階で整色剤を添加することによって製造されることが好ましい。なかでも重合反応が終了するまでの任意の段階で添加することが更に好ましい。特にエステル化反応もしくはエステル交換反応が終了した後に整色剤を添加することが最も好ましい。芳香族ポリエステルと該整色剤の混合する方法としては通常ポリエステルと各種の添加剤を混合する方法が適宜用いられる。具体的にはポリエステルのエステル交換反応終了後に整色剤の溶液を添加する方法、又は重合反応終了直前若しくは終了後に整色剤を添加しエクストルーダー等で混ぜる方法等が挙げられる。

#### 【0030】

本発明のポリエステル組成物の製造方法においては、整色剤として青色系整色剤と紫色系整色剤を重量比率90:10～40:60の範囲で併用すること、又は青色系整色剤と赤色系若しくは橙色系整色剤を重量比率98:2～80:20の範囲で併用することが好ましい。ここで青色系整色剤とは、一般に市販されている整色剤の中で「Blue」と表記されているものであって、具体的には溶液中の可視光吸収スペクトルにおける最大吸収波長が580～620nm程度にあるものを示す。同様に紫色系整色剤とは市販されている整色剤の中で「Violet」と表記されているものであって、具体的には溶液中の可視光吸収スペクトルにおける最大吸収波長が560～580nm程度にあるものを示す。赤色系整色剤とは市販されている整色剤の中で「Red」と表記されているものであって、具体的には溶液中の可視光吸収スペクトルにおける最大吸収波長が480～520nm程度にあるものである。橙色系整色剤とは市販されている整色剤の中で「Orange」と表記されているものである。

#### 【0031】

これらの整色剤としては油溶染料が特に好ましく、具体的な例としては、青色系整色剤には、C. I. Solvent Blue 11、C. I. Solvent Blue 25、C. I. Solvent Blue 35、C. I. Solvent Blue 36、C. I. Solvent Blue 45 (Telasol Blue RLS)、C. I. Solvent Blue 55、C. I. Solvent Blue 63、C. I. Solvent Blue 78、C. I. Solvent Blue 83、C. I. Solvent Blue 87又はC. I. Solvent Blue 94等が挙げられる。紫色系整色剤には、C. I. Solvent Violet 8、C. I. Solvent Violet 13、C. I. Solvent Violet



14、C. I. Solvent Violet 21、C. I. Solvent Violet 27、C. I. Solvent Violet 28又はC. I. Solvent Violet 36等が挙げられる。赤色系整色剤には、C. I. Solvent Red 24、C. I. Solvent Red 25、C. I. Solvent Red 27、C. I. Solvent Red 30、C. I. Solvent Red 49、C. I. Solvent Red 52、C. I. Solvent Red 100、C. I. Solvent Red 109、C. I. Solvent Red 111、C. I. Solvent Red 121、C. I. Solvent Red 135、C. I. Solvent Red 168又はC. I. Solvent Red 179等が例示される。橙色系整色剤には、C. I. Solvent Orange 60等が挙げられる。

#### 【0032】

ここで青色系整色剤と紫色系整色剤を併用する場合、重量比率90:10より青色系整色剤の重量比率が大きい場合は、得られるポリエステル組成物のカラーa\*値が小さくなって緑色を呈し、40:60より青色整色剤の重量比率が小さい場合は、カラーa\*値が大きくなって赤色を呈してくる為好ましくない。同様に青色系整色剤と赤色系又は橙色系整色剤を併用する場合、重量比率98:2より青色系整色剤の重量比率が大きい場合は、得られるポリエステル組成物のカラーa\*値が小さくなって緑色を呈し、80:20より青色整色剤の重量比率が小さい場合は、カラーa\*値が大きくなって赤色を呈してくる為好ましくない。該整色剤は、青色系整色剤と紫色系整色剤を重量比率80:20~50:50の範囲で併用すること、又は青色系整色剤と赤色系または橙色系整色剤を重量比率95:5~90:10の範囲で併用することが更に好ましい。

#### 【0033】

さらに本発明のポリエステル繊維を熔融紡糸により製造する時の製造方法としては特に限定はなく、従来公知の熔融紡糸方法が用いられる。例えば乾燥したポリエステル組成物を270℃~300℃の範囲で熔融紡糸して製造することが好ましく、熔融紡糸の速度は400~5000m/分で紡糸することが好ましい。紡糸速度がこの範囲にあると、得られる繊維の強度も十分なものであると共に、安定して巻き取りを行うこともできる。また紡糸時に使用する口金の形状についても特に制限は無く、円形、異形、中実又は中空などのいずれも採用することが出来る。また延伸工程はポリエステル繊維を一旦巻き取ってから行う、又は巻き取ることなく連続的に行うことによって、延伸糸を得ることができる。更に本発明のポリエステル繊維は風合を高める為に、アルカリ減量処理も好ましく実施される。

#### 【実施例】

##### 【0034】

本発明をさらに下記実施例により具体的に説明するが、本発明の範囲はこれら実施例により限定されるものではない。尚、固有粘度、色相、チタン含有量及び紡糸口金に発生する付着物の層等については、下記記載の方法により測定した。

##### 【0035】

(ア) 固有粘度:

ポリエステル組成物チップを100℃、60分間でオルトクロロフェノールに溶解した希薄溶液を、35℃でウペローデ粘度計を用いて測定した値から求めた。

##### 【0036】

(イ) ジエチレングリコール含有量:

ヒドラジンヒドレート(抱水ヒドラジン)を用いてポリエステル組成物チップを分解し、この分解生成物中のジエチレングリコールの含有量をガスクロマトグラフィー(ヒューレットパッカード社製(HP6850型))を用いて測定した。

##### 【0037】

(ウ) 色相(L\*値、a\*値、b\*値):

・チップ:

ポリマーチップを285℃、真空下で10分間熔融し、これをアルミニウム板上で厚さ3.0±1.0mmのプレートに成形後ただちに氷水中で急冷し、該プレートを140℃、2時間乾燥結晶化処理を行った。

その後、色差計調整用の白色標準プレート上に置き、プレート表面のL\*、a\*及びb\*を、ミノルタ社製ハンター型色差計(CR-200型)を用いて測定した。L\*は明度を示し、その数値が大きいほど明度が高いことを示し、a\*はその値が大きいほど赤着色の度合いが大きいことを示し、b\*はその値が大きいほど黄着色の度合いが大きいことを示す。また他の詳細な操作はJIS Z-8729に準じて行った。

・繊維:

繊維を常法により筒編とした後、編地を4枚重ね合わせ、ミノルタ株式会社製ハンター型色差計(CR-200型)を用いて測定した。

#### 【0038】

(エ) ポリマー中のアンチモン金属元素、ゲルマニウム金属元素及びコバルト金属元素含有量:

ポリマー中のアンチモン金属元素量、ゲルマニウム金属元素量及びコバルト金属元素量は粒状のポリマーサンプルをアルミ板上で加熱熔融した後、圧縮プレス機で平坦面を有する試験成形体を作成した。この試験成形体を使って蛍光X線装置(理学電機工業株式会社製3270E型)を用いて求めた。

#### 【0039】

(オ) 整色剤の重量減少開始温度

リガク社製TAS-200熱天秤を用いてJIS K7120に従い、窒素雰囲気下中昇温速度10℃/分で測定した。

#### 【0040】

[参考例] 整色剤の可視光吸収スペクトル測定及び整色剤調製

表1に示す整色剤を室温で濃度20mg/Lのクロロホルム溶液とし、光路長1cmの石英セルに充填し、対照セルにはクロロホルムのみを充填して、日立分光光度計U-3010を用いて、波長380~780nmの可視光領域での可視光吸収スペクトルを測定した。整色剤2種を混合する場合は合計で濃度20mg/Lとなるようにした。最大吸収波長と、その波長における吸光度に対する400nm、500nm、600nm及び700nmの各波長での吸光度の割合を測定した。更に粉末の整色剤の熱重量減少開始温度を測定した。結果を表1に示す。尚、実施例及び比較例でこれら整色剤をポリエステル製造工程で添加する場合は、100℃の温度で、原料として用いるグリコール溶液に対し、濃度0.1重量%となるように溶解または分散させて調製した液体を用いた。

#### 【0041】

【表 1】

	整色剤名称		混合重量 比率	最大吸収波長 nm	吸光度の割合*				重量減少開始 温度℃
					400nm	500nm	600nm	700nm	
整色剤 A	C.I. Solvent Blue 45 (Clariant Japan)	C.I. Solvent Violet 36 (有本化学)	60:40	580	0.10	0.41	0.76	0.00	360
整色剤 B	C.I. Solvent Blue 45 (Clariant Japan)	C.I. Solvent Red 52 (有本化学)	80:20	580	0.12	0.35	0.78	0.00	380
整色剤 C	C.I. Solvent Red 52 (有本化学)	—	100:0	580	0.28	0.93	0.03	0.00	440
整色剤 D	C.I. Solvent Green 20 (有本化学)	—	100:0	685	0.25	0.06	0.48	0.98	400

\* 1 最大吸収波長の吸光度に対する各波長下での吸光度の割合

## 【実施例 1】

## ・ ポリエステル組成物チップの製造

テレフタル酸ジメチル 100 重量部とエチレングリコール 70 重量部との混合物に、酢酸マンガン四水和物 0.032 重量部を攪拌機、精留塔及びメタノール留出コンデンサーを設けた反応器に仕込み、140℃から240℃まで徐々に昇温しつつ、反応の結果生成するメタノールを反応器外に留出させながら、エステル交換反応を行った。その後、リン酸トリメチル 0.02 重量部を添加し、エステル交換反応を終了させた。その後反応生成物に表 1 に示す整色剤 A の 0.1 重量%エチレングリコール溶液 0.3 部、三酸化二アンチモン 0.037 重量部、二酸化チタンの 20 重量%エチレングリコールスラリー 1.5 重量部を添加して、攪拌装置、窒素導入口、減圧口及び蒸留装置を備えた反応容器に移し、300℃まで昇温し、30Pa 以下の高真空で重縮合反応を行って、固有粘度 0.73、ジエチレングリコール含有量が 0.7 重量%であるポリエステル組成物を得た。さらに常法に従いチップ化した。結果を表 2、3 に示す。

## ・ ポリエステル繊維の製造

チップを 160℃、4 時間乾燥後、紡糸温度 295℃、巻取速度 400m/分で 333 dtex/36fil の原糸を作り、4.0 倍に延伸して 83.25 dtex/36fil の延伸糸を得た。得られた延伸糸は更に常法により筒編みとした。結果を表 3 に示す。

## 【0043】

## 【実施例 2～3】

実施例 1 において、整色剤を表 1、表 2 に示す種類、量に変更したこと以外は実施例 1 と同様に実施した。結果を表 3 に示す。

## 【0044】

## 【実施例 4】

実施例 1 において、触媒を表 2 に示す量の二酸化ゲルマニウムに変更したこと以外は実施例 1 と同様に実施した。結果を表 3 に示す。

## 【0045】

## 【実施例 5】

実施例 1 において、原料をテレフタル酸ジメチルから 2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチルに変更して、固有粘度 0.69、ジエチレングリコール含有量が 0.6 重量%であるポリエステル組成物を得たこと以外は実施例 1 と同様に操作を行った。結果を表 3 に示す。

## 【0046】

## 【比較例 1】

実施例 1 において、整色剤 A を添加しなかったこと以外は実施例 1 と同様に実施した。結果を表 3 に示す。

## 【0047】

## 【比較例 2～4】

実施例 1 において、整色剤を表 2 に示す種類、量に変更したこと以外は実施例 1 と同様に実施した。結果を表 3 に示す。

## 【0048】

## 【比較例 5】

実施例 1 において整色剤 A 添加せず、表 2 に示す量の酢酸コバルト四水和物を添加したこと以外は実施例 1 と同様に実施した。結果を表 3 に示す。

## 【0049】

表 3 から明らかなように、本発明のポリエステル組成物は良好な性能が得られたが、整色剤の特性が本発明の範囲を外れる場合（比較例 1～4）は、製糸時において色相が不良であった。またコバルト化合物を添加したものは（比較例 5）、チップ中にコバルト化合物が検出され漂白工程に懸念が残る結果となった。

## 【0050】



【表2】

水準	ジカルボン 酸成分	エステル交換触媒		重合触媒		リン化合物		酸化チタン		酢酸コバルト		整色剤	
		種類	量	種類	量	種類	量	種類	量	種類	量	種類	量
			mmol%		mmol%		mmol%		重量%		mmol%		重量 ppm
実施例1	DMT	MNA	25	SBO	25	TMP	28		0.3		—	整色剤A	3
実施例2	DMT	MNA	25	SBO	25	TMP	28		0.3		—	整色剤B	3
実施例3	DMT	MNA	25	SBO	25	TMP	28		0.3		—	整色剤A	5
実施例4	DMT	MNA	25	GEO	40	TMP	28		0.3		—	整色剤A	3
実施例5	DMN	MNA	25	SBO	25	TMP	28		0.3		—	整色剤A	3
比較例1	DMT	MNA	25	SBO	25	TMP	28		0.3		—	—	—
比較例2	DMT	MNA	25	SBO	25	TMP	28		0.3		—	整色剤C	3
比較例3	DMT	MNA	25	SBO	25	TMP	28		0.3		—	整色剤D	3
比較例4	DMT	MNA	25	SBO	25	TMP	28		0.3		—	整色剤A	12
比較例5	DMT	MNA	25	SBO	25	TMP	28		0.3		10	—	—

DMT:テレフタル酸ジメチル    DMN:2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル、    MNA:酢酸マンガン4水和物

SBO:三酸化ニアンチモン    GEO:二酸化ゲルマニウム    TMP:リン酸トリメチル

【表 3】

水準	チップ								繊維		
	固有粘度	DEG (wt%)	カラー			含有元素量(ppm)			カラー		
			L	a	b	Sb	Ge	Co	L	a	b
実施例1	0.73	0.7	70.2	-5.2	6.5	245	0	0	90.1	-0.8	5.7
実施例2	0.73	0.7	68.5	-5.4	6.8	248	0	0	89.8	-0.9	6.0
実施例3	0.73	0.7	66.9	-5.0	3.4	250	0	0	89.0	-0.7	4.1
実施例4	0.73	0.7	73.3	-5.7	6.4	0	81	0	91.3	-1.0	5.8
実施例5	0.69	0.6	66.1	-4.9	6.4	220	0	0	88.3	-0.7	5.7
比較例1	0.73	0.7	73.3	-5.3	10.7	247	0	0	91.5	-0.8	10.1
比較例2	0.73	0.7	70.4	5.1	6.6	250	0	0	90.5	3.2	5.9
比較例3	0.73	0.7	70.6	-13.1	6.9	252	0	0	90.8	-7.3	6.0
比較例4	0.73	0.7	57.7	-3.3	-7.0	246	0	0	84.4	-0.4	-6.8
比較例5	0.73	0.7	70.1	-5.0	6.3	253	0	29	89.9	-0.7	5.8

DEG：ジエチレングリコール含有量、

カラーはポリエステル組成物のチップを140℃、2時間熱処理した後の値である。

【産業上の利用可能性】

【0052】

本発明によればポリエステルの優れた特性を保持しながら、コバルト化合物を使用せずにポリエステルの色相を改善することができる。その結果、特に高分子量の繊維用のポリエステル繊維用途において、色相に優れたポリエステル繊維を提供することができる。その結果、特に高分子量のポリエステル繊維用途において、色相に優れたポリエステル繊維を提供することができ、その工業的な意義は大きい。

## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】本発明の目的は、高分子量であっても優れた色相を持つ繊維を製造するのに適したポリエステル組成物を提供すること、及びそのポリエステル組成物からなるポリエステル繊維を提供することである。

【解決手段】芳香族ポリエステルを主たる構成成分とし、アンチモン金属元素及びゲルマニウム金属元素の含有量の合計がポリエステル組成物を基準として10～500ppmであり、コバルト金属元素の含有量がポリエステル組成物を基準として10ppm以下であり、整色剤を0.1～10ppm含有するポリエステル組成物であって、該整色剤溶液の波長380～780nm領域の可視光吸収スペクトルでの最大吸収波長が540～600nmの範囲にあり、且つ濃度20mg/L、光路長1cmでの該整色剤のクロロホルム溶液において、最大吸収波長での吸光度に対する各波長での吸光度の割合が下記数式(1)～(4)のすべてを満たすポリエステル組成物及びこれを熔融成形して得られる繊維によって達成される。

## 【数1】

$$0.00 \leq A_{400} / A_{\max} \leq 0.20 \quad (1)$$

$$0.10 \leq A_{500} / A_{\max} \leq 0.70 \quad (2)$$

$$0.55 \leq A_{600} / A_{\max} \leq 1.00 \quad (3)$$

$$0.00 \leq A_{700} / A_{\max} \leq 0.05 \quad (4)$$

【上記数式中、 $A_{400}$ 、 $A_{500}$ 、 $A_{600}$  及び  $A_{700}$  はそれぞれ波長400nm、500nm、600nm及び700nmでの可視光吸収スペクトルにおける吸光度、 $A_{\max}$  は最大吸収波長での可視光吸収スペクトルにおける吸光度を表す。】

【選択図】なし

特願 2004-026610

出願人履歴情報

識別番号

[302011711]

1. 変更年月日

2002年 2月25日

[変更理由]

新規登録

住所

大阪府大阪市中央区南本町一丁目6番7号

氏名

帝人ファイバー株式会社